



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 256 636 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
13.11.2002 Patentblatt 2002/46

(51) Int Cl.7: **C23C 14/08**, C23C 14/30,  
C23C 30/00, C01F 17/00

(21) Anmeldenummer: **02009402.5**

(22) Anmeldetag: **25.04.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **09.05.2001 DE 10122545**

(71) Anmelder: **Deutsches Zentrum für Luft- und  
Raumfahrt e.V.**  
**53175 Bonn (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Saruhan-Brings, Bilge, Dr.**  
**53844 Trolsdorf (DE)**  
• **Schulz, Uwe, Dr.**  
**53819 Neunkirchen-Seelscheid (DE)**  
• **Kröder, Claus-Jürgen**  
**53757 St. Augustin (DE)**

(74) Vertreter: **Jönsson, Hans-Peter, Dr. et al**  
**Patentanwälte,**  
**von Kreisling Selting Werner,**  
**Deichmannhaus am Dom**  
**50667 Köln (DE)**

(54) **Wärmedämmmaterial mit im wesentlichen magnetoplumbitischer Kristallstruktur**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Wärme-  
dämmmaterial mit im wesentlichen magnetoplumbiti-  
scher Kristallstruktur, ein Metallsubstrat mit einer Haft-  
vermittler- sowie einer Wärmedämmschicht aus dem

Wärmedämmmaterial auf seiner Oberfläche sowie ein  
Verfahren zur Beschichtung von Metallsubstraten mit  
dem Wärmedämmmaterial.

**EP 1 256 636 A2**

**Beschreibung**

- [0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Wärmedämmmaterial mit im wesentlichen magnetoplumbitischer Kristallstruktur, ein Metallsubstrat mit einer Haftvermittler- sowie einer Wärmedämmschicht aus dem Wärmedämmmaterial auf seiner Oberfläche sowie ein Verfahren zur Beschichtung von Metallsubstraten mit dem Wärmedämmmaterial.
- [0002] Wärmedämmschichten werden in erster Linie bei den stationären Gasturbinen zur Energieerzeugung und in Fluggasturbinen eingesetzt. Diese Anwendungen stellen in immer höherem Maße erheblich gestiegene Anforderungen an die mechanischen und thermischen Eigenschaften der zum Einsatz kommenden Werkstoffe. Primäres Ziel dieser Entwicklung ist die Steigerung der Heißgastemperatur zur Erhöhung von Wirkungsgrad und Leistung bei einer gleichzeitigen Senkung des Treibstoffverbrauchs. Daneben soll erreicht werden, dass durch eine vollständigere Verbrennung des Treibstoffs bei höheren Temperaturen eine geringere Umweltbelastung durch Schadstoffe ermöglicht wird.
- [0003] Um die Forderungen nach höheren Wirkungsgraden und somit geringerem Energieverbrauch zu erfüllen, müssen die Turbinen-Gaseintrittstemperaturen zukünftig auf 1500°C gesteigert werden. Die höchstbeanspruchten Bauteile sind dabei die rotierenden Turbinenschaufeln, die in der Regel aus Nickel- und Cobalt-Superlegierungen bestehen. Da diese Legierungen einen Schmelzpunkt  $T_s$  zwischen 1250°C und 1320°C aufweisen und die Oberflächentemperatur beim Einsatz ca. 1000°C bis 1200°C betragen, werden diese Werkstoffe bereits bis 0.9  $T_s$  eingesetzt. Die Lebensdauer dieser Werkstoffe wurden durch die Einführung der gerichtet erstarrten und einkristallinen Turbinenschaufeln und die Entwicklung immer aufwendigerer Film- und Innenkühlungen der Turbinenbauteile gesteigert. Dies verursacht jedoch Leistungsverluste durch die unwirtschaftliche Erhöhung der Kühlluftmenge. Damit ist man an die Grenzen der Werkstoffbelastung gekommen, die eine weitere Erhöhung der Gastemperatur mit den herkömmlichen Basiswerkstoffen nicht erlaubt.
- [0004] Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Heißgastemperatur besteht in der Beschichtung thermisch belasteter Turbinenbauteile mit einer thermisch isolierenden, keramischen Wärmedämmschicht. Durch das Aufbringen einer keramischen Deckschicht kann der Unterschied zwischen der Gastemperatur und der Temperatur des Turbinenwerkstoffes bei gleichbleibender Kühlluftmenge weiter erhöht werden. Zur Realisierung des Betriebs mit erhöhten Gastemperaturen müssen an das hierzu eingesetzte Material die grundlegenden Anforderungen, wie ein hoher Schmelzpunkt, ein niedriger Dampfdruck, eine hohe Phasenstabilität, eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, ein möglichst hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient, eine möglichst geringe Dichte, ein eingepasster Emissionsgrad für Infrarotstrahlung sowie ein hoher Thermoschock-, Oxidations- und Korrosionswiderstand gestellt werden. Alle diese Anforderungen zusammen genommen werden derzeit von keinem keramischen Werkstoff erfüllt. Als aussichtreichster Werkstoff hat sich das teilstabilisierte Zirkonoxid herausgestellt. Die Attraktivität von Zirkonoxid als Wärmedämmschicht ist in dem für keramische Werkstoffe relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $11 \text{ bis } 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), der guten Thermoschockbeständigkeit und der sehr geringen thermischen Leitfähigkeit ( $2 - 3 \text{ W/mK}$ ) begründet.
- [0005] Derzeitiger Stand der Technik in der Herstellung keramischer Wärmedämmschichten sind sogenannte Duplex-Systeme, die im Allgemeinen aus zwei verschiedenen Schichten bestehen. Zum Schichtsystem gehören eine keramische Deckschicht an der Oberfläche und eine metallische Haftvermittlerschicht (sogenannter Bond-Coat - BC), zur Verbesserung der Haftung der aufgetragenen Keramikschicht und zum weiteren Schutz der Basislegierung vor Oxidation und Heißgaskorrosion. Haftvermittlerschichten bestehen aus einer M-CrAlY-Legierung und/oder aus Aluminium. Im Einsatz oder auch schon bei der Herstellung der Schichten bildet sich an der Oberfläche des Bond-Coats eine dünne kontinuierliche Aluminiumoxidschicht, die aufgrund der geringen Sauerstoffdiffusion einen wirksamen Oxidationsschutz für das metallische Substrat darstellt und eine gute Haftung für die nachfolgende Keramikschicht vermittelt. Daher wird an die Haftvermittlerschicht ein komplexes Anforderungsprofil gestellt. Sie soll die inneren Spannungen aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten abschwächen, Spannungsspitzen durch duktilen Werkstoffverhalten abbauen und eine dichte Oxidschicht ausbilden, wobei das aufwachsende Oxid thermomechanisch verträglich mit der darüber liegenden Wärmedämmschicht sein muss.
- [0006] Die Herstellung solcher Duplex-Systeme ist durch verschiedener Verfahren möglich, hauptsächlich durch das Plasmaspritzen (PS), das CVD-Verfahren und das Elektronenstrahlverdampfen ((Electron Beam Physical Vapor Deposition) EB-PVD). Bei PS-Verfahren erhält man eine lamellare, plattenförmige Mikrostruktur mit hoher Porosität und Mikrorissigkeit. Diese Morphologie entsteht durch die Verformung und schnelle Erstarrung der geschmolzenen Partikel auf dem vergleichsweise kalten Substrat. Die Oberfläche der PS-Keramikschicht ist dementsprechend rau und erfordert eine Nachbearbeitung, um Strömungsverluste zu vermeiden. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens liegt in der Verstopfung von Kühlluftbohrungen bei der Beschichtung, wodurch eine weitere Nachbearbeitung erforderlich ist. Die Vorteile des Verfahrens liegen in der Kostengünstigkeit und dem hohen Automatisierungsgrad.
- [0007] Als weniger kostengünstige Verfahren stehen Hochvakuum-Verdampfungsverfahren zur Verfügung, welche in qualitativ besseren Schichten resultieren. Die mittels EB-PVD hergestellten Wärmedämmschichten weisen eine kolumnare Mikrostruktur ebenfalls mit hohen Porosität auf. Durch eine verbesserte Dehnungstoleranz dieser kolumnaren Morphologie weisen die EB-PVD-Schichten eine längere Lebensdauer auf, denn diese Morphologie bewirkt eine außergewöhnliche Anpassungsfähigkeit der Schicht an mechanische Verformung und thermische Ausdehnung des

metallischen Substrates.

[0008] Beim EB-PVD-Verfahren wird in einer Vakuumkammer ein feinfokussierter Elektronenstrahl mit programmierbaren Mustern über die zu verdampfende Keramik geführt, welche kontinuierlich von unten nachgeladert wird. Man erhält je nach Keramik eine 1 bis 30 mm tiefe Schmelze, die zwecks effektiverer Verdampfung überhitzt wird. In der Dampfzelle werden die vorgeheizten Bauteile oder Probekörper, beispielsweise Turbinenbauteile geeignet positioniert und/oder bewegt, so dass durch Abscheidung der Dampfteilchen an den Oberflächen ein stetiges Schichtwachstum stattfindet. Für  $Y_2O_3$ -teilstabilisiertes  $ZrO_2$  (PYSZ) lassen sich ohne Probenrotation Aufdampfraten von 10-20  $\mu m$  pro Minute erzielen. Bei Oxidkeramiken ist zur Erlangung der Stöchiometrie die Einleitung von Sauerstoff zumeist unerlässlich (reaktives Bedampfen), weshalb die Beschichtung bei Keramiken im Druckbereich zwischen  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  mbar erfolgt.

[0009] DE 198 07 163 C1 betrifft ein Wärmedämmmaterial und Verfahren zur Herstellung eines solchen. Es wird ein thermochemisch stabiles und phasenstabiles oxidisches Wärmedämmmaterial angegeben, das vorteilhaft als Wärmedämmschicht auf thermisch hochbelasteten Teilen, wie etwa Turbinenschaufeln oder dergleichen, angewendet werden kann. Das Wärmedämmmaterial kann durch Plasmaspritzen verarbeitet werden und besteht bevorzugt aus einer Magnetoplumbit-Phase im bevorzugten Zusammensetzungsbereich von  $MMeAl_{11}O_{19}$ , wobei M La oder Nd bedeutet und wobei Me aus den Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und den seltenen Erdalkalimetallen, vorzugsweise aus Magnesium, Zink, Cobalt, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom ausgewählt ist. Magnesiumoxid-dotierte magnetoplumbitische Beschichtungen eignen sich nicht für das EB-PVD-Verfahren. Durch den externen Dampfdruck scheidet sich dieses Oxid bei viel zu niedrigen Temperaturen aus dem System aus und vernichtet die stöchiometrische Abscheidung. Eine kristalline Abscheidung dieser Phase benötigt eine Zusatzheizung, um das Substrat über die Kristallisationstemperatur (beispielsweise  $> 1000^\circ C$ ) des Schichtmaterials zu erhitzen.

[0010] Die EP 0 812 930 A1 beschreibt thermische Verdampfermaterialien (Ingots) für die Beschichtung von Gegenständen mittels physikalischem Abscheiden aus der Gasphase. Neben der Herstellung und der Verwendung werden keramische Verdampfermaterialien beschrieben, die ein nicht gesintertes Gemisch wenigstens zweier Pulverfraktionen eines grobkörnigen und eines feinkörnigen Pulvers umfassen.

[0011] Die EP 0 890 559 A1 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung oxidischer Fasermaterialien mit Metallaluminaten zur Herstellung versagenstoleranter hochtemperaturfester oxidationsbeständiger Verbundwerkstoffe.

[0012] M.K. Cinibulk, J. M. Res., Vol. 14, Band 9, S. 3581 bis 3593, 1999 beschreibt die Wirkung von zweiwertigen Kationen, bei der Herstellung von Citratgel abgeleiteten Lanthanhexaluminatpulvern und Filmen. Unter anderem werden magnetoplumbitische Materialien der allgemeinen Formel  $Ln^{3+}M^{2+}_{1-x}Q^{4+}_xAl_{11-2x}O_{19}$ , untersucht. Es wird vorgeschlagen, mit diesem Material Faserbeschichtungen vorzunehmen.

[0013] Trotz des bisherigen Erfolges mit Zirkonoxid-Schichten bleibt die Hochtemperaturstabilität nur beschränkt erfüllt. Thermische Stabilität, d.h. keine Phasenumwandlung, keine Änderung von E-Modul und Mikrostruktur während des Einsatzes sind primäre Bedingungen. Außerdem wird das Gewicht als ein kritischer Faktor beim Design von rotierenden Gasturbinenkomponenten betrachtet. Keramische Wärmedämmschichten sind keine lasttragende Materialien und addieren zum Gewicht ohne Steigerung der Festigkeit. Deshalb sind solche Materialien, die wenig Gewicht aufbringen jedoch mehr zu thermischen Schutz beitragen, besonders erwünscht.

[0014] Im wesentlichen liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein stabileres Wärmedämmmaterial, insbesondere durch EB-PVD-Verfahren herzustellen, das bessere Eigenschaften bei Hochtemperaturen zeigt, und insbesondere zur Beschichtung von rotierenden und nicht rotierenden Hochtemperatur-belasteten Bauteilen geeignet ist.

[0015] Ein erster Aspekt der Erfindung ist eine hochtemperaturstabile Wärmedämmschicht auf einem Metallsubstrat, die eine chemische Zusammensetzung nach  $Ln^{3+}M^{2+}_{1-x}Q^{4+}_xAl_{11-2x}O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) hat und im wesentlichen aus einer magnetoplumbitischen Kristallstruktur besteht.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Wärmedämmmaterial dadurch gekennzeichnet, dass das Lanthanidenlement ausgewählt ist aus La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu und/oder Gd.

[0017] Analog dazu ist vorzugsweise das zweiwertige Metallelement ausgewählt aus Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und/oder Sr.

[0018] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das vierwertige Metallelement ausgewählt aus Ti und/oder Si.

[0019] EB-PVD-hergestellte Wärmedämmschicht aus Mangan und Titanhaltigem La-hexaluminat, in dem Al teilweise durch Mn oder Co und Mn plus Ti-substituiert wurde, ist ein bevorzugtes Material und weist ein Potenzial zur Erhöhung des Verdichtungswiderstand hin. Die magnetoplumbitische Kristallstruktur dieses Materials ermöglicht die Ausbildung spaltbarer und stängelliger Körner innerhalb der Schichtkolumnen, was die Hochtemperatur-Stabilität der Wärmedämmschichten im Einsatz erhöht.

[0020] Die magnetoplumbitische Struktur ist hexagonal und besteht aus Spinell-ähnlichen Blöcken sowie Spiegelebenen, die diese Spinell-ähnliche Blöcke trennen. Spinell-ähnliche Blöcke beinhalten  $Al^{3+}$  und  $M^{2+}$  und  $Q^{4+}$ -Kationen.  $La^{3+}$  dagegen befindet sich in der Spiegelebene mit den restlichen  $Al^{3+}$  Ionen. Der Einbau von 2- und 4-wertigen Kationen verdichtet den Spinell-ähnlichen Block und dadurch verbessert sich das Kristallisationsverhalten und der

Homogenitätsbereich des magnetoplumbitischen La-hexaluminates. Die niedrigere Wärmeleitfähigkeit, der verhältnismäßig kleine E-Modul und die verdichtungsresistente Kristallstruktur dieses Materials sind die attraktivsten Gründe, warum  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$  als Wärmedämmschicht bestens angewendet werden kann.

**[0021]** Wärmedämmschichten unterliegen im Einsatz einem sehr komplexen Beanspruchungsprofil und sind daher einer Vielzahl von unterschiedlichen Schädigungsmechanismen ausgesetzt. Dies reduziert die Leistung und die Lebensdauer der Wärmedämmschicht und macht sich bemerkbar durch eine Änderung der Morphologie und daher auch der Materialeigenschaften bei höheren Temperaturen und über längere Zeiten. Die Schädigungsmechanismen führen zur Alterung und zum Versagen der Wärmedämmschichten in Form von mechanischen, thermomechanischen oder thermochemischen Prozessen z.B. Ermüdung, Oxidation, Rissbildung, Kriechen und Sintern. Die mikrostrukturelle Änderung der Wärmedämmschicht durch die Verdichtung bzw. Sintern resultiert in einer Reduktion der inter- und intrakolumnaren Porosität und in einer Vergrößerung der Mikrostruktur in den Kolumnen. Dadurch erhöhen sich Elastizitätsmodul, thermische Leitfähigkeit und interne Spannungen.

**[0022]** Bei den EB-PVD-Schichten gemäß der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass sich diese Eigenschaften weniger erhöhen als bei den PS-Schichten, jedoch wird die Verdichtung der kolumnaren Struktur die Dehntoleranz der Schicht reduziert.

**[0023]** Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält das Wärmedämmmaterial einen Stoffmengenanteil an Ln, bezogen auf eingesetztes  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  von 1 bis 10 mol %.

**[0024]** In gleicher Weise sind erfindungsgemäß Wärmedämmmaterialien besonders bevorzugt, wenn der Stoffmengenanteil an zweiwertigem Metallelement 0 bis 25 mol %, insbesondere 0,1 bis 25 mol %, besonders bevorzugt 1 bis 15 mol % beträgt.

**[0025]** In gleicher Weise sind erfindungsgemäße Wärmedämmmaterialien im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, wenn der Stoffmengenanteil an vierwertigem Metallelement 0 bis 5 mol %, insbesondere 0,1 bis 5 mol % beträgt. In diesem Sinne ist von Bedeutung, dass der Stoffmengenanteil an zweiwertigem Metallelement und vierwertigem Metallelement nicht gleichzeitig 0 sein kann, da in diesem Fall ein Lanthanhexaluminat beschrieben wird.

**[0026]** Wenn im Sinne der vorliegenden Erfindung davon die Rede ist, dass die Kristallstruktur im wesentlichen magnetoplumbitischer Natur sein soll, so wird hierunter eine Kristallstruktur verstanden, die wenigstens 80, insbesondere 90 Gew.-% des Wärmedämmmaterials beträgt.

**[0027]** Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung wird das Wärmedämmmaterial durch EB-PVD-Verfahren auf ein mit einer Haftvermittlerschicht beschichtetes Metallsubstrat aufgebracht.

**[0028]** Dementsprechend besteht ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung in einem Metallsubstrat mit einer Wärmedämmschicht aus einem Wärmedämmmaterial, wie eingangs definiert auf seiner Oberfläche. Die erfindungsgemäßen Metallsubstrate bestehen vorzugsweise aus Nickel- oder Kobaltlegierungen. Diese können beispielsweise eingesetzt werden zur Herstellung von Heißgas-seitigen Gasturbinenelemente, insbesondere Turbinenschaufeln.

**[0029]** Wie im Stand der Technik üblich, kann auch erfindungsgemäß eine Haftvermittlerschicht, insbesondere aus M-CrAlY-Legierung und/oder aus Aluminid zwischen der Oberfläche des Metallsubstrats und des Wärmedämmmaterials angeordnet sein.

**[0030]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung befasst sich mit einem Verfahren zur Beschichtung von Metallsubstraten mit einer Wärmedämmschicht auf der Oberfläche des mit einer Haftvermittlerschicht beschichteten Metallsubstrats mit einer besonderen Morphologie und Gefügestruktur. Dies beinhaltet einerseits die Herstellung des Ingots, beispielsweise in der EP 0 812 930 A1 durch ein chemisches Verfahren und andererseits die Aufbereitung der Wärmedämmschicht durch das EB-PVD-Verfahren.

**[0031]** Durch die günstigeren Eigenschaften, die in der unten gegebenen Tabelle aufgelistet sind, ist insbesondere Mn bzw. Mn+Ti-substituiertes magnetoplumbitisches Ln-hexaluminat ein sehr geeignetes Material für Wärmedämmungsanwendungen und bietet eine bessere Alternative gegenüber üblichen PYSZ-Schichten.

Material	Wärmeleitfähigkeit (W/mK)	Ausdehnungskoeffizient ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	E-Modul	Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )	Schmelzpunkt ( $^{\circ}\text{C}$ )
La-MnMP*	$\lambda_{\text{RT}} = 0.8-2.2$ $\lambda_{1200} = 1.2 - 2.6$	9.5 - 10.7	127	3.9 - 4.2	1930
YSPZ**	$\lambda_{\text{RT}} = 0.6-1.8$ $\lambda_{1200} = 2.2 - 2.4$	10.8 - 11.6	242	5.95	2710

\* erfindungsgemäß

\*\* Vergleich

**[0032]** Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Wärmedämmschichten ist eine höhere Wärmedämmung durch Materialeigenschaften der mehrstoffigen magnetoplumbitischen  $\text{LnM}_{1+x}\text{Q}_x\text{Al}_{11-2x}\text{O}_{19}$ -Schichten und durch ihre braune Färbung,

EB-PVD-Herstellung einer Wärmedämmschicht aus einem 3 bzw. 4-Stoffsystemoxid durch Eintiegelverfahren und Erreichung der höheren Homogenität im Dampfbad aber auch in der hochtemperaturresistenten EB-PVD-Schichten mittels chemisch hergestellter Ingots möglich.

5 Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1: (Referenzbeispiel)

10 Präparation von  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -EB-PVD-Beschichtungen, die aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver und organisch/anorganisch-basierender Lösung vorbereitet sind:

15 **[0033]** Für 795 g  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -Pulver wurden folgende Herstellungsschritte durchgeführt. 2000 ml einer 0.62 molaren Lösung von Lanthan-Acetate in absolutem Äthanol wurden mit ca. 100 ml konzentrierter  $\text{HNO}_3$  peptiziert. Dem Gemisch wurden 2000 ml Äthanol und 1 M  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  wässrige Lösung zugefügt. Zu diesem klaren Sol wurde 705 g feines  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver unter ständigem Rühren zugegeben. Der pH-Wert der Mischung beträgt 6. Der Gelierungsprozess (Erstarrungsprozess) wurde unter kontinuierlichem Rühren mit Zugabe von ca. 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ -Mischung durchgeführt (pH=12). Für den Gelierungsprozess wurde eine Einwirkungszeit von ca. 10 Stunden verfügt. Der Alkohol des pulverisierten Gemisches wurde im Rotavapor verdampft und so das  $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ -Precursor-Pulver gesammelt. 1/3 des Pulvers wurde bei 1500°C, 2/3 bei 1200°C kalziniert.

20

Beispiel 2: (Referenzbeispiel)

Präparation von  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{10,2}\text{O}_{19}$ -EB-PVD-Beschichtungen, die aus organisch/anorganisch-basierender Lösung-Gemische vorbereitet sind:

25

30 **[0034]** Für 500 g  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{10,2}\text{O}_{19}$  wurden 1000 ml einer 0.32 molaren Lösung von Lanthan-Acetate ( $\text{La}(\text{OOCCH}_3)_3$ ) in absoluten Äthanol wurden mit ca. 30 ml konzentrierter  $\text{HNO}_3$  peptiziert. Dieser Lösung wurde eine 110 g 50%ige wässrige  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zugefügt. 54 g Tisopropoxid wurde mit 100 ml Äthanol gemischt und der Lösung beigemischt. Ein klares Sol wurde erhalten, zu dem 890gr Al-Sekbutoxid  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  unter ständigem Rühren zugegeben wurde. Hierbei wurde eine leicht exotherme Reaktion beobachtet. Dieses Gemisch wurde mit destilliertem Wasser unter intensivem Rühren hydrolisiert.

30

**[0035]** Der Alkohol des pulverisierten Gemisches wurde im Rotavapor abgedampft und so das  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{10,2}\text{O}_{19}$ -Precursor-Pulver gewonnen. Das quasi-getrocknete Precursor-Pulver wurde im Trockenschrank bei 200°C weiter pyrolysiert. 1/3 des Pulvers wurde bei 1500°C, 2/3 bei 1200°C kalziniert.

35

Beispiel 3: (Referenzbeispiel)

Ingots-Vorbereitung

40 **[0036]** Übliche Wachse (Bindemittel) (SS 1%, ST 1%, PEG 600 2%, EP 2%) wurden in aufgewärmtes Äthanol auflöst und dazu wurde die Pulvermischung in einen laufenden Ultraturax gegeben.

**[0037]** Die Mischung aus Pulver und Bindemittel wurde im Rotavapor bei 80°C getrocknet und dann auf 500 µm gesiebt und schließlich granuliert.

45 **[0038]** Der Ingot von 63 mm Durchmesser und ca. 80 mm Höhe wurde in einer Stahl-Matrize gepresst. Anschließend wurde der Ingot in einer Kaltisostatischen Presse weiter verdichtet. Der Ingot wurde entsprechend den Abmessungen des Ingothalters der EB-PVD-Anlage auf Maß gedreht und zur Entfernung des Bindemittels ausgeheizt.

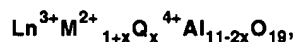
Beispiel 4: (erfindungsgemäß)

50 Wärmedämmschicht-Beschichtung

55 **[0039]** Der gepresste und ausgegaste Ingot gemäß Beispiel 3 wurde in eine EB-PVD-Anlage eingesetzt. Beim EB-PVD-Verfahren wurde in einer Vakuumkammer ein feinfokussierter Elektronenstrahl mit einem definierten Muster über das zu verdampfende Keramik-Ingot geführt, welches kontinuierlich von unten nachgeladert wurde. Die notwendige Leistung zur Verdampfung war mit 30-60 kW vergleichbar mit den üblichen Werten von P-YSZ. Eine Schichtdicke von 1-10 µm pro Minute wurde erzielt. Das Beschichtungsverfahren wurde im Druckbereich zwischen  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  mbar auf vorgeheizten (ca. 800-1000°C) metallischen und/oder keramischen Substraten erfolgreich angewendet. Die erhaltenen Schichten waren braun, gut haftend und hatten einen kristallinen Aufbau.

## Patentansprüche

1. Wärmedämmmaterial mit im wesentlichen magnetoplumbitischer Kristallstruktur einer chemischen Zusammensetzung der allgemeinen Formel



wobei




Ln für ein Lanthanidenelement,  
M für ein zweiwertiges Metallelement,  
Q für ein vierwertiges Metallelement  
mit der Maßgabe steht, dass  $0 \leq x \leq 1$ .

2. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lanthanidenelement ausgewählt ist aus La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu und/oder Gd.
3. Wärmedämmmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweiwertige Metallelement ausgewählt ist aus Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und/oder Sr.
4. Wärmedämmmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vierwertige Metallelement ausgewählt ist aus Ti und/oder Si.
5. Wärmedämmmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stoffmengenanteil an Ln, bezogen auf eingesetztes  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  1 bis 10 mol % beträgt.
6. Wärmedämmmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stoffmengenanteil an zweiwertigem Metallelement MO 0 bis 25 mol %, insbesondere 1 bis 15 mol % beträgt.
7. Wärmedämmmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Stoffmengenanteil an vierwertigem Metallelement  $\text{QO}_2$  bis 5 mol %, insbesondere 0,1 bis 5 mol % beträgt.
8. Wärmedämmmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an magnetoplumbitischer Kristallstruktur wenigstens 80, insbesondere 90 Gew. % beträgt.
9. Wärmedämmmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, hergestellt durch EB-PVD-Verfahren auf einem Metallsubstrat.
10. Metallsubstrat mit einer Wärmedämmschicht aus einem Wärmedämmmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 auf seiner Oberfläche.
11. Metallsubstrat nach Anspruch 10 bestehend im wesentlichen aus Nickel- oder Cobalt-Superlegierungen.
12. Metallsubstrat nach Anspruch 11 bestehend aus heißgasseitigen Gasturbinenelementen, insbesondere Turbinenschaufeln.
13. Metallsubstrat nach einem der Ansprüche 10 bis 12 umfassend weiterhin eine Haftvermittlerschicht, insbesondere aus M-CrAlY-Legierung und/oder aus Aluminid zwischen der Oberfläche des Metallsubstrats und dem Wärmedämmmaterial.
14. Verfahren zur Beschichtung von Metallsubstraten mit einer Wärmedämmschicht nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Wärmedämmmaterial mittels EB-PVD-Verfahren auf die gegebenenfalls mit einer Haftvermittlerschicht versehene Oberfläche des Metallsubstrats aufbringt.





## Thermal insulating material with an essentially magnetoplumbitic crystal structure

**Patent number:** EP1256636  
**Publication date:** 2002-11-13  
**Inventor:** SARUHAN-BRINGS BILGE DR (DE); SCHULZ UWE DR (DE); KROEDER CLAUS-JUERGEN (DE)  
**Applicant:** DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C23C14/08; C23C14/30; C23C30/00; C01F17/00  
- **european:** C01B33/26; C01F17/00D2B; C01G45/00D; C23C14/08; C23C28/00; C23C30/00  
**Application number:** EP20020009402 20020425  
**Priority number(s):** DE20011022545 20010509

### Also published as:

 US2002197503 (A1)  
 EP1256636 (A3)  
 DE10122545 (A1)

### Cited documents:

 DE19807163  
 US4542111  
 XP009007230  
 XP009007914

[Report a data error here](#)

### Abstract of EP1256636

Thermal insulation material comprises a lanthanide metal aluminate (I) with a magnetoplumbite crystal structure. <??>Thermal insulation material comprises a lanthanide metal aluminate of formula  $\text{Ln}_{<3+>\text{M}_{<2+>1-x}\text{Q}_{<4+>x}\text{Al}_{11-2x}\text{O}_{19}$  (I) with a magnetoplumbite crystal structure. <??>Ln = a lanthanide; <??>M = a divalent metal; <??>Q = a tetravalent metal; <??>x = 0-1.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide